

JP00/6234
日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/06234

12.09.00

REC'D 22 SEP 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 5月12日

出願番号
Application Number:

特願2000-140086

出願人
Applicant(s):

帝人株式会社

4

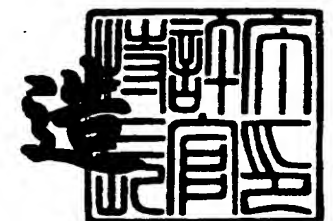
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月25日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3066774

【書類名】 特許願
【整理番号】 P33399
【提出日】 平成12年 5月12日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 77/06
【発明の名称】 ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜

およびその製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 大野 隆央

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 定延 治朗

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 0 - 1 4 0 0 8 6

【包括委任状番号】 9701951

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方向について200～1200kmの比ヤング率と10～80%の多孔度とを有し、かつ無機ウイスカを含有するポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

【請求項2】 ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーと無機ウイスカとの重量比が50：50～99：1であることを特徴とする請求項1に記載の多孔膜。

【請求項3】 無機ウイスカの長軸寸法Lが0.1～100 μ m、短軸寸法Dが0.01～10 μ mであり、L/Dが1.5以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の多孔膜。

【請求項4】 ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーと無機ウイスカとをアミド系溶媒で溶解／分散したドープをキャストし、当該キャスト物をポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系凝固液中で凝固させる工程と、水洗する工程と、乾燥する工程とを含むことを特徴とするポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。

【請求項5】 ドープ中のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの濃度が3～30重量%の範囲にあることを特徴とする請求項4に記載の多孔膜の製造方法。

【請求項6】 ドープ中のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーと無機ウイスカとの重量比が50：50～99：1であることを特徴とする請求項4または5に記載の多孔膜の製造方法。

【請求項7】 無機ウイスカの長軸寸法が0.1～100 μ m、短軸寸法Dが0.01～10 μ mであり、L/Dが1.5以上であることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の多孔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本願発明はポリメタフェニレンイソフタルアミド系の耐熱性の多孔膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、多孔膜としてはポリプロピレンを始めとしたポリオレフィン系のものが知られているがこれらは耐熱性に乏しく、例えば180℃を超える用途などでは膜および孔の寸法変化が大きく、多孔膜としての機能が低下もしくはなくなるなどの問題が発生している。

【0003】

それに代わり耐熱性に優れる膜として芳香族ポリアミドが知られ、該重合体による多孔膜についても特公昭59-14494号や59-36939号に記載されている。

【0004】

現在、当該多孔膜は耐熱性セパレーターや耐熱性フィルター等の用途として注目されているが、近い将来このような多孔膜に関しても、薄膜化の方向に推移していくと予測され、そうした場合、薄膜化に伴うハンドリング性の低下が顕在化し、機械物性の向上が必須となると考える。

【0005】

従来、多孔ではないフィルムに関しては数多くの、延伸等の手段による機械物性向上の具体例が開示されているが、多孔膜の場合には延伸性が悪く、これまで具体例はあまり挙げられていない。また従来技術では未配向ポリマーの固有機械物性値を大きく超えるものにはならないという問題もあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

これに対し本願発明は耐熱性に優れると共に高ヤング率を有するポリメタフェニレンイソフタルアミド系多孔膜（以下単にポリアミド多孔膜という場合もある）を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本願発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、無機ウイスカをブレンドすることにより高ヤング率のポリアミド多孔膜を得ることができることを見出し本願発明に至った。

【0008】

すなわち本願発明は次の通りである。

1. 少なくとも一方向について200～1200kmの比ヤング率と10～80%の多孔度とを有し、かつ無機ウイスカを含有するポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

【0009】

2. ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーと無機ウイスカとの重量比が50：50～99：1であることを特徴とする上記1に記載の多孔膜。

【0010】

3. 無機ウイスカの長軸寸法Lが0.1～100 μ m、短軸寸法Dが0.01～10 μ mであり、L/Dが1.5以上であることを特徴とする上記1または2に記載の多孔膜。

【0011】

4. ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーと無機ウイスカとをアミド系溶媒で溶解／分散したドープ（すなわちポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーを溶解し、無機ウイスカを分散したドープ）をキャストし、当該キャスト物をポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系凝固液中で凝固させる工程と、水洗する工程と、乾燥する工程とを含むことを特徴とするポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。

【0012】

5. ドープ中のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの濃度が3～30重量%の範囲にあることを特徴とする上記4に記載の多孔膜の製造方法。

【0013】

6. ドープ中のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーと無機ウイ

スカとの重量比が50:50~99:1であることを特徴とする上記4または5に記載の多孔膜の製造方法。

【0014】

7. 無機ウイスカの長軸寸法が0.1~100 μ m、短軸寸法Dが0.01~10 μ mであり、L/Dが1.5以上であることを特徴とする上記4~6のいずれかに記載の多孔膜の製造方法。

【0015】

次に本願発明の製法について更に説明する。

本願発明の方法を採用する一態様によれば、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーをアミド系溶媒で溶解した溶液に無機ウイスカを混合分散させたドープをキャストし、当該キャスト物を支持体に載せたまま、または支持体から剥がした後、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含むアミド系凝固液（以下単にアミド系凝固液ということがある）中で凝固させ、水洗しついで乾燥することによりポリアミド多孔膜が製造される。

【0016】

本願発明に係るメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーとはメタ芳香族ジアミンとメタ芳香族ジカルボン酸ハライドとの重縮合によって得られるポリマー、およびメタ芳香族ジアミンとメタ芳香族ジカルボン酸ハライドとの総量に対しモル基準で、アミン成分またはカルボン酸成分としての共重合率がそれぞれ40モル%以下の割合いで、パラ芳香族ジアミン、パラ芳香族ジクロライド、脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸や脂環族ジアミン、脂環族ジカルボン酸を使用し重縮合して得られるポリマーである。

【0017】

具体的にはメタ芳香族ジアミンとしては1,3-フェニレンジアミン、1,6-ナフタレンジアミン、1,7-ナフタレンジアミン、2,7-ナフタレンジアミン、3,4'-ビフェニルジアミン等、またメタ芳香族ジカルボン酸としてはイソフタル酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸、3,4-ビフェニルジカルボン酸等が挙げられる。

【0018】

また共重合モノマーについては、具体的にはパラ芳香族ジアミンとしてパラフェニレンジアミン、4, 4' - ジアミノビフェニル、2 - メチル - パラフェニレンジアミン、2 - クロロ - パラフェニレンジアミン、2, 6 - ナフタレンジアミン等を、パラ芳香族ジカルボン酸ジクロライドとしてテレフタル酸クロライド、ビフェニル - 4, 4' - ジカルボン酸クロライド、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸クロライド等、脂肪族ジアミンとしてヘキサレンジアミン、デカンジアミン、ドデカンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等、また脂肪族ジカルボン酸としてエチレンジカルボン酸、ヘキサメチレンジカルボン酸等を挙げることができる。ただしいずれについてもこれらに限定されるものではない。

【0019】

本願発明に係る、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーと無機ウイスカとをアミド系溶媒で溶解／分散したドーブ（本願明細書では単にドーブという場合もある）中のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの濃度としては好ましくは3～30重量%、より好ましくは8～20重量%である。

【0020】

該アミド系溶媒としてはN - メチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド等の極性溶媒が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、本願発明の目的に反しない限り、本願発明に係るポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーを溶解するものであってアミド基を含有するものであればどのようなものでも良い。

【0021】

また該ポリマーの溶解性を向上させるため1価または2価陽イオン金属塩を用いることができる。金属塩はポリマー100重量部に対し0～50重量部となる割合いで本願発明に係るアミド系溶媒中に存在させることができ、具体的には塩化カルシウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、塩化マグネシウム等が挙げられる。金属塩のアミド系溶媒中への溶解方法は通常の方法で良く、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの溶解の前であっても途中でであってもまた後であっても良い。

【0022】

混合する無機ウイスカは異方性をもつ微細線状結晶であり、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム、炭化けい素、窒化けい素、等の無機ウイスカが挙げられる。長軸寸法 L ×短軸寸法 D としては $0.1 \sim 100 \mu\text{m} \times 0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m} \times 0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、さらに薄膜用途では $0.1 \sim 3 \mu\text{m} \times 0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ がより好ましい。また L/D は 1.5 以上であり、好ましくは $2.0 \sim 1000$ 、より好ましくは $5.0 \sim 200$ である。なお、長軸寸法とは長軸の長さのことであり、短軸寸法とは短軸の断面の円相当直径のことである。

【0023】

混合する方法としてはポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーをアミド系溶媒で溶解した溶液に混合する方法でも、アミド系溶媒に分散後ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーを溶解する方法でもどちらでも構わない。

【0024】

分散方法は単純な攪拌槽で実施しても良いが、ボールミル、ビーズメディアを使用した混練機、またはホモミキサー等を使用するとさらに好ましい。

【0025】

混合比についてはポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー重量/無機ウイスカ重量の比が $50/50$ から $99/1$ であり、好ましくは $60/40 \sim 95/5$ であり、より好ましくは $70/30 \sim 90/10$ である。 $50/50$ より無機ウイスカ比率が大きくなる場合、膜の表面性が良くなく、 $99/1$ より無機ウイスカ比率が低い場合、物性が発現しにくい。

【0026】

該ドープは支持体上にキャスト（流延とも言う）し、そのキャスト物を支持体と共に凝固浴に導入する。ただし、キャスト物を支持体より剥がしてもその形状を実質的に保ちうる場合はキャスト物を支持体より剥がしてから凝固浴に導入してもよい。

【0027】

この場合支持体としては金属ドラム、エンドレスの金属ベルト、有機フィルム、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステルテレフタレート等が挙げ

られる。より好ましくはシリコン等の離形処理が施されているものがよい。

【0028】

なお、キャストする場合における、ポリマー溶液の温度については特に制限がないが、その粘度が30～2,000 Poiseの間に選択するのが好ましく、望ましくは30～200 Poiseの間になるよう選択する。

【0029】

凝固液には、アミド系物質と、当該アミド系物質およびポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーおよび無機ウイスカおよびアミド系溶媒に対して不活性であり、当該アミド系物質と相溶性を有する物質を含む「ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系凝固液」を用いる。

【0030】

具体的にはアミド系物質としてN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、好ましくはN-メチル-2-ピロリドンを使用する。

【0031】

また、「当該アミド系物質およびポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーおよび無機ウイスカおよびアミド系溶媒に対して不活性であり、当該アミド系物質に対して相溶性を有する物質」である「ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質」としては、低級アルコール、低級エーテル等各種のものを使用できるが、水を用いることが好ましい。これらの混合物を使用することもできる。

【0032】

凝固液中には孔径を調整する目的で金属塩を凝固液に対し1～10重量%用いることも可能である。具体的には塩化カルシウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、塩化マグネシウム等が挙げられる。

【0033】

凝固液中のアミド系物質の濃度はアミド系凝固液全体に対し5重量%以上90重量%以下であり、より好ましくは40重量%～80重量%である。

【 0 0 3 4 】

凝固液の濃度が5重量%未満の場合、空気の透過性が良くない膜となり、90重量%を超える場合、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーが粒状化し多孔膜にするのが困難である。

【 0 0 3 5 】

凝固液の温度は融点以上沸点以下でありより好ましくは30℃以上80℃以下である。

【 0 0 3 6 】

凝固液の温度が融点未満の場合、凝固浴が固化し浸漬できない。沸点を超える場合は濃度の調整が困難であり、空気の透過性が良くない膜になる。

【 0 0 3 7 】

凝固された該キャスト物は次に水洗工程に移され、そこで水によって洗浄される。この時の温度は多孔形状に影響をほとんど与えないため特に限定されるものではない。

【 0 0 3 8 】

水洗後乾燥する。この場合特に規定は無いが通常50～200℃の範囲で乾燥し、好ましくは100～150℃で乾燥するほうが良い。

【 0 0 3 9 】

このようにして得られたポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜は、少なくとも一方向について200～1200kmの比ヤング率と10～80%の多孔度とを有し、かつ無機ウイスカを含有することによって、耐熱性に優れると共に高いヤング率を実現でき、下記に示すような各種の用途に適するものとなることが見出された。

【 0 0 4 0 】

【発明の効果】

この発明により、耐熱性に優れると共に高いヤング率を必要とする電池用セパレータ膜のほか、焼却炉の排煙時のろ過膜であり、耐熱性、高いヤング率が必要なバグフィルター、コピー機の転写ドラムに残ったインクの清掃に使用される洗浄液を含浸保持した巻物膜であり、耐熱性、高いヤング率が要求されるOAクリ

ーナー等の用途に適した、耐熱性、高ヤング率を有するポリメタフェニレンイソフタルアミド系多孔膜を提供することが可能となった。

【0041】

【実施例】

以下実施例を挙げて本願発明の好ましい態様について記載するが、本願発明は実施例のみに限定されるものではない。

なお、物性値は下記の方法で求めた。

【0042】

[通気性評価]

「JISL1096-1990 6.27通気性」の方法により空気透過時間を求めた。

【0043】

[多孔度]

乾燥後の多孔膜をA (mm) × B (mm) の大きさにカットし、厚みC (mm)、重量D (g) を測定する (A, B, C, Dは適宜選択する)。さらに以上より見かけ密度Eを以下の式で求める。

$$\text{見かけ密度 } E = D / (A * B * C) * 1000 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

続いて使用したポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの真密度F、無機ウイスカの密度Gとポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー／無機ウイスカのブレンド比H/Iから以下の式を用いてブレンド体の真密度Jを求め多孔度を算出する。

$$\text{見かけ真密度 } J = (F * H + G * I) / (H + I)$$

$$\text{多孔度} = (J - E) / J * 100 \text{ (\%)}$$

【0044】

[比ヤング率]

引張試験により測定した多孔膜のヤング率 (kg/mm²) を、測定した多孔膜の見かけ密度Eで除算した値である。

【0045】

[実施例1]

大塚化学製チタン酸カリウムウイスカ（長軸寸法 $10\mu\text{m}$ ×短軸寸法 $0.5\mu\text{m}$ 、密度 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ ）をホモキサーを用いてN-メチル-2-ピロリドンに分散し、ポリメタフェニレンイソフタルアミド（帝人（株）製Conex）（相対粘度、 $\text{IV}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.8$ ）を分散後溶解させ、無機ウイスカ／ポリメタフェニレンイソフタルアミド／N-メチル-2-ピロリドン=1/10/100重量比のドープを作成した。このドープをポリプロピレンフィルム上に厚み $100\mu\text{m}$ なるように流延させた後、この流延物をN-メチル-2-ピロリドン60重量%と水40重量%とからなる 60°C の凝固浴に10分間浸漬した。こののち、水洗し、 130°C で1時間乾燥した。

【0046】

該ポリアミド多孔膜は厚みが $30\mu\text{m}$ 、多孔度が70%であり、かつ多孔膜の一方の面から他方の面に連続する孔を有し、通気性評価については空気の透過時間が $60\text{sec}/100\text{ml}$ であり、比ヤング率は 650km であった。

【0047】

【実施例2】

四国化成製ホウ酸アルミニウムウイスカ（長軸寸法 $20\mu\text{m}$ ×短軸寸法 $0.5\mu\text{m}$ 、密度 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ ）をN-メチル-2-ピロリドンに分散し、ポリメタフェニレンイソフタルアミド（帝人（株）製Conex）（相対粘度、 $\text{IV}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.7$ ）を分散後溶解させ、無機ウイスカ／ポリメタフェニレンイソフタルアミド／N-メチル-2-ピロリドン=1/20/100重量比のドープを作成した。このドープをポリプロピレンフィルム上に厚み $70\mu\text{m}$ となるように流延させた後、この流延物をN-メチル-2-ピロリドン60重量%と水40重量%とからなる 80°C の凝固浴に10分間浸漬した。こののち、水洗し、 130°C で1時間乾燥した。

【0048】

該ポリアミド多孔膜は厚みが $20\mu\text{m}$ 、多孔度が65%であり、かつ多孔膜の一方の面から他方の面に連続する孔を有し、通気性評価については空気の透過時間が $80\text{sec}/100\text{ml}$ であり、比ヤング率は 600km であった。

【0049】

【比較例 1】

実施例 1 と同じポリメタフェニレンイソフタルアミドを N-メチル-2-ピロリドンに溶解し、／ポリメタフェニレンイソフタルアミド／N-メチル-2-ピロリドン = 10 / 100 重量比の溶液を作成した。この溶液をポリプロピレンフィルム上に厚み 100 μm なるように流延させた後、この流延物を N-メチル-2-ピロリドン 60 重量% と水 40 重量% とからなる 60℃ の凝固浴に 10 分間浸漬した。こののち、水洗し、130℃ で 1 時間乾燥した。

【0050】

該ポリアミド多孔膜は厚みが 28 μm 、多孔度が 72% であり、かつ多孔膜の一方の面から他方の面に連続する孔を有し、通気性評価については空気の透過時間が 50 sec / 100 ml であり、比ヤング率は 80 km であった。

【0051】

【比較例 2】

実施例 2 と同じポリメタフェニレンイソフタルアミドを N-メチル-2-ピロリドンに溶解し、／ポリメタフェニレンイソフタルアミド／N-メチル-2-ピロリドン = 10 / 100 重量比の溶液を作成した。この溶液をポリプロピレンフィルム上に厚み 70 μm となるように流延させた後、この流延物を N-メチル-2-ピロリドン 60 重量% と水 40 重量% とからなる 80℃ の凝固浴に 10 分間浸漬した。こののち、水洗し、130℃ で 1 時間乾燥した。

【0052】

該ポリアミド多孔膜は厚みが 19 μm 、多孔度が 68% であり、かつ多孔膜の一方の面から他方の面に連続する孔を有し、通気性評価については空気の透過時間が 55 sec / 100 ml であり、比ヤング率は 90 km であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池用セパレータ膜、焼却炉のバグフィルター、コピー機の転写ドラムのOAクリーナー等の用途に適した、耐熱性、高ヤング率を有するポリメタフェニレンイソフタルアミド系多孔膜を提供する。

【解決手段】 ~~ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーと無機ウイスカ~~とを含むドープをキャストし、凝固させ、水洗し、乾燥することにより、少なくとも一方向について200～1200kmの比ヤング率と10～80%の多孔度を有し、かつ無機ウイスカを含有するポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜を得る。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003001]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
氏 名	帝人株式会社